

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C01G 23/04, 23/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/11574</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月11日 (11.03.99)</p>																					
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03918</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月2日 (02.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/254266</td> <td>1997年9月2日 (02.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/254267</td> <td>1997年9月2日 (02.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/254268</td> <td>1997年9月2日 (02.09.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/364908</td> <td>1997年12月18日 (18.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/364909</td> <td>1997年12月18日 (18.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/30541</td> <td>1998年1月27日 (27.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/30542</td> <td>1998年1月27日 (27.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.)(JP/JP) 〒530-0002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 Osaka, (JP) 科学技術庁 炭素材料研究所長が代表する日本国 (JAPAN as presented by THE HEAD OF NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS, SCIENCE & TECHNOLOGY AGENCY)(JP/JP) 〒305-0044 茨城県つくば市並木一丁目1番地 Ibaraki, (JP)</p>		特願平9/254266	1997年9月2日 (02.09.97)	JP	特願平9/254267	1997年9月2日 (02.09.97)	JP	特願平9/254268	1997年9月2日 (02.09.97)	JP	特願平9/364908	1997年12月18日 (18.12.97)	JP	特願平9/364909	1997年12月18日 (18.12.97)	JP	特願平10/30541	1998年1月27日 (27.01.98)	JP	特願平10/30542	1998年1月27日 (27.01.98)	JP	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐々木尚義(SASAKI, Takayoshi)(JP/JP) 〒305-0032 茨城県つくば市竹園3-4-1-201-304 Ibaraki, (JP) 渡辺 遼(WATANABE, Mamoru)(JP/JP) 〒305-0032 茨城県つくば市竹園3-33-734 Ibaraki, (JP) 道上勇一(MITIGAMI, Yousichi)(JP/JP) 〒305-0031 茨城県つくば市吾妻2-1-2-704-301 Ibaraki, (JP) 飯田正紀(IIDA, Masaki)(JP/JP) 〒510-0944 三重県四日市市築川9-15-20-109-103 Mie, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大塚町2丁目2番1号 新大塚ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/254266	1997年9月2日 (02.09.97)	JP																					
特願平9/254267	1997年9月2日 (02.09.97)	JP																					
特願平9/254268	1997年9月2日 (02.09.97)	JP																					
特願平9/364908	1997年12月18日 (18.12.97)	JP																					
特願平9/364909	1997年12月18日 (18.12.97)	JP																					
特願平10/30541	1998年1月27日 (27.01.98)	JP																					
特願平10/30542	1998年1月27日 (27.01.98)	JP																					
<p>(54) Title: HOLLOW FINE POWDER, FLAKY FINE TITANIUM OXIDE POWDER PREPARED BY PULVERIZING SAID HOLLOW FINE POWDER, AND PROCESS FOR PREPARING THE BOTH</p> <p>(54) 発明の名称 中空状微粉末、該中空状微粉末を粉砕してなる薄片状酸化チタン微粉末およびそれらの製造方法</p> <p>(57) Abstract A hollow fine powder having a titanium oxide covering and prepared by spray-drying a flaky titania sol; a flaky fine titanium oxide powder prepared by pulverizing the hollow fine powder, and a process for preparing the both. These fine powders have excellent dispersibility and hence are useful as additives for cosmetic preparations, pigments, and paints. Further, the hollow fine powder has excellent fluidity and hence is also useful as seed particles for measurement of fluids.</p> <div data-bbox="868 1354 1388 1921"> </div>																							

BEST AVAILABLE COPY

(57)要約

本発明は、薄片状チタニアゾルを噴霧乾燥することによって得られる、酸化チタン殻を有する中空状微粉末及び該中空状微粉末を粉碎して得られる薄片状酸化チタン微粉末、並びにそれらの製造方法に関する。本発明の中空状微粉末及び薄片状酸化チタン微粉末は、分散性に優れるので化粧料、顔料、塗料などの添加材として有用であり、また、中空状微粉末は、流動性に優れるので流体計測用シード粒子としても有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	リベリア	SK	スロバキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャド
BB	バルバドス	GF	ガナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		北和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア			SG	シンガポール		
ES	スペイン						

明 細 書

中空状微粉末、該中空状微粉末を粉碎してなる薄片状酸化チタン微粉末およびそれらの製造方法

5

技術分野

- 本発明は、顔料、塗料、化粧料、コーティング剤またナイロンなどの樹脂や白色紙などへの添加材、触媒などの光機能性材料、さらに紫外線遮蔽材料として有用な、酸化チタン殻を有する新規な形態の中空状微粉末およびその製造方法、該
- 10 中空状微粉末を粉碎してなる薄片状酸化チタン微粉末およびその製造方法、並びに該中空状微粉末もしくは該薄片状微粉末を配合してなる化粧料、並びに該中空状微粉末からなる流体計測システム用シード粒子に関するものである。

さらに本発明は、該中空状微粉末の製造に必要な薄片状チタニアゾルを、工業的に有利に提供する方法に関する。

15 背景技術

これまで、粒状、針状、樹枝状、薄片状等、様々な形状の酸化チタン微粉末が知られているが、中空状のものは知られていなかった。

本発明の中空状微粉末は、後述のように薄片状チタニアゾルを噴霧乾燥して得られるものである。

- 20 ところで、この薄片状チタニアゾルを製造する方法として、酸化セシウム又は加熱により酸化セシウムとなる化合物と二酸化チタンとを混合し、焼成して得られる層状チタン酸化合物セシウム塩と酸水溶液とを接触させて、層間のセシウムイオンを水素イオン（存在形態はヒドロニウムイオン）で置換し、生成したチタン酸粉末をアンモニウム化合物またはアミン化合物水溶液と混合攪拌する方法が
- 25 知られている（特開平9-25123号公報）。しかし、この方法ではチタン酸セシウム塩と酸水溶液との反応性が低く、セシウムイオンを水素イオン（存在形態はヒドロニウムイオン）で置換するのに長時間（3日以上）を要する（特開平6-122518号公報参照）ため、工業的に生産するには非常に効率が悪く生産コストがかかる。

また、上記チタン酸セシウム塩のような、ホスト骨格中の Ti^{4+} 席の一部が空孔、あるいは2価又は3価のアルカリ土類金属イオンや遷移金属イオンで置換された層状チタン酸化合物金属化合物（たとえばI. E. Grey, I. C. Madsen and J. A. Watts, J. Solid State Chem. 66, 7(1987)や、D. Groult, C. Mercey and B. Raveau, J. Solid State Chem. 32, 289(1980)等に記載）は、層間イオンしか交換できないため、イオン交換性が不十分であり、効率よく薄片状チタニアゾルを製造することが困難であった。

さらに、薄片状の酸化チタン粒子を製造する方法として、これまで薄片状チタニアゾルを凍結乾燥する方法（特開平9-67124号公報）が知られている。

10 しかし、この方法で分散性に優れた微粉末を得るには、希薄な濃度の薄片状チタニアゾルを凍結乾燥する必要があり、相対的に大量の水を一旦凍結してから真空乾燥するために、これに費やすエネルギーは莫大であり、経済性に問題があった。

発明の開示

本発明は、分散性に優れた、酸化チタン殻を有する中空状微粉末を提供し、また分散性に優れた薄片状酸化チタン微粉末を工業的かつ経済的に有利に製造する方法を提供することを目的としている。

15

本発明者らは、かかる課題について鋭意研究を重ねた結果、薄片状チタニアゾルを噴霧乾燥することにより、意外にも、これまでにない特殊な形状を有し、しかも分散性に優れた酸化チタン微粉末が得られること、また、この特殊な形状の酸化チタン微粉末を粉砕することにより、薄片状チタニアゾルを凍結乾燥する従来の方法で得られるものと同等の分散性を有する薄片状酸化チタン微粉末を、工業的かつ経済的に製造できることを見いだした。

20

さらには、相異なる二種類のアルカリ金属酸化物と二酸化チタンとを特定の割合で混合し、焼成して得られるチタン酸混合アルカリ金属塩を酸水溶液と接触させて該混合アルカリ金属塩のアルカリ金属イオンを水素イオン（存在形態はヒドロニウムイオン）で置換して層状チタン酸化合物を得、次いでこの層状チタン酸化合物を塩基物質の共存下で液媒体中に分散させることにより、本発明の中空状微粉末の製造に有用な薄片状チタニアゾルを工業的に有利に提供できることを見だし、本発明を完成した。

25

したがって、本発明は、酸化チタン殻を有する中空状微粉末を提供することを目的とする。さらに、本発明は薄片状酸化チタン微粉末を製造する方法を提供することを目的とし、この方法は、該中空状微粉末を粉砕することを特徴とする。本発明のさらに他の目的は、以下の詳細な説明で明らかになるであろう。

- 5 なお本発明でいう酸化チタンとは、無水酸化チタンの他、水和酸化チタン、含水酸化チタン等を総称したものをさす。

図面の簡単な説明

図1は、中空状微粉末および薄片状酸化チタン微粉末の製造工程の一実施態様を模式的に示す図である。

- 10 図2は、本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩で、Mがイオンの大きさがカリウム以下のアルカリ金属である結晶構造の(100)面への投影図であり、点線で囲まれた部分が単位胞に相当する。

図3は、本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩で、Mがそのイオンの大きさがルビジウム以上のアルカリ金属である結晶構造の(100)面への投影図であり、

- 15 点線で囲まれた部分が単位胞に相当する。

図4は、試料Gのチタニアゾルを遠心分離して得られたペースト状沈降物の分離直後(a)と、空气中乾燥後(b)のX線回折チャート図である。

図5は、本発明の中空状微粉末(試料K)を用いた薄膜の分光透過率曲線である。

- 20 図6は、本発明の中空状微粉末(試料L)の走査型電子顕微鏡写真(倍率:1,000倍)である。

図7は、試料Lを故意に粉砕し、破壊した試料の走査型電子顕微鏡写真(倍率:6,000倍)である。

- 25 図8は、図7の中央部分を拡大した走査型電子顕微鏡写真(倍率:60,000倍)である。

図9は、本発明の薄片状酸化チタン微粉末(試料N)の電子顕微鏡写真(倍率:1,500倍)である。

図10は、薄片状チタニアゾルを焼成して得られた板状酸化チタン粉末(試料O)の電子顕微鏡写真(倍率:60,000倍)である。

図11は、試料Lをシード粒子として用いて得られた粒子の光散乱イメージ写真である。

図12は、同じく試料Lをシード粒子として用いて得られた水流ベクトル図である。

- 5 図13は、比較試料（市販シリカガラスビーズ）をシード粒子として用いて得られた光散乱イメージ写真である。

図14は、同じく比較試料（市販シリカガラスビーズ）をシード粒子として用いて得られた水流ベクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

10 中空状微粉末

本発明は、酸化チタン殻を有する中空状微粉末に関する。

- 本発明において中空状微粉末とは、その粒子内部の空間を覆う殻を有する微粉末のことをいう。具体的には、例えば、風船状（バルーン状）、ピンポン玉状等が挙げられる。ただし、殻が内部を完全に覆っている必要はなく、一部裂け目や
- 15 欠落がある不完全な中空状微粉末であっても、また、上記中空状微粉末が粉碎された薄片状酸化チタン微粉末が含まれていても構わない。さらに、後述する用途に悪影響を与えない範囲で原材料に起因する不純物を含んだり、殻上に有していてもよい。

- この中空状微粉末の大きさは、好ましくは外径が0.1～5000 μ m、殻の
- 20 厚さが1nm～100 μ mである。

とくに、化粧料に適用する場合、分散性、肌触りの点で、外径（D）が1～5000 μ m、殻の厚さ（T）が1nm～100 μ mであることが好ましく、より好ましくは外径（D）が10～500 μ m、殻の厚さ（T）が10nm～100nmである。

- 25 流動性付与剤等として利用する場合には、外径に比べて殻の厚さが薄いほど見かけ比重が小さく、流動性を付与する能力に優れて好ましい。また、吸着材や光触媒等として利用する場合も、反応に寄与するのは表面だけで内部は不要なため、外径に比べて殻の厚さが薄いほど重量あたりの有効表面積が大きく好ましい。これらの場合、外径（D）と殻の厚さ（T）の比（D/T）の好ましい範囲は、5

0～5000である。

中空状微粉末は、従来公知の方法により、表面処理が行われていてもいなくても構わない。表面処理としては、例えば、シリコーン処理、レシチン処理、樹脂処理、粘材処理、シラン処理、フッ素化合物処理、無機酸化物処理、紫外線吸収剤処理、多価アルコール処理、アミノ酸処理、色素処理、金属石鹸処理、油剤処理、ワックス処理、ペンダント化処理などが挙げられる。特に、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのフッ素化合物処理が行われることが好ましい。処理方法としては、乾式、湿式、気相法などが挙げられ、揮発性反応性シリコーンで処理した後、アルキル鎖やポリオキシアルキレン基などを付加して、親水性や親油性にするペンダント化処理を行うなど複数の処理を組み合わせることも可能である。

本発明において、中空状微粉末は、薄片状チタニアゾルの噴霧乾燥により製造され、その生成機構は次のように推測される。すなわち、図1を参照して、噴霧された薄片状チタニアゾルは、微細な液滴1となり、この液滴は、その直後に乾燥のために高温にさらされる。液滴全体が急激に加熱されるため、液滴表面だけでなく、内部でも水分の気化が起こり、風船のように膨らみ、同時に乾燥されて、薄片状粒子2が貼り合わされて0.1～5000 μ mの中空状微粉末3が形成される。

噴霧乾燥における噴霧方法には、ディスク式、圧力ノズル式、二流体ノズル式などがある。ディスク式は、高速回転するディスク上に原液を供給し、遠心力により微粒化し、噴霧する方法である。この方式は、原液の粘度や供給速度等が大きく変化しても、それに応じてディスクの回転数を変化させることにより所望の大きさに微粒化できることが特徴である。処理可能な粘度は1～数万cPであり、小型テスト機から大量生産用に幅広く採用されている。

圧力ノズル式は、原液に高圧をかけ、ノズルから噴霧する方法である。メンテナンスが容易で、大量生産に向いている。処理可能な粘度は1～数千cPである。

二流体ノズル式は、原液を圧縮空気やスチームと一緒に噴出することにより微粒化、噴霧する方法であり、小型機に向いたシステムである。また、圧力ノズル式と同じく比較的細いノズルを通すため、低粘度の原液の処理に適した方法であ

る。

本発明においては、上記のいずれの方法でも条件を適当に選択することにより、薄片状チタニアゾルの液滴が前駆体として得られるが、工業的には、高濃度で高粘度のゾルにも対応でき、大量生産に適していることから、ディスク式が最も好

5 ましい。

上記したとおり、噴霧された液滴は、直ちに熱風と接触することにより乾燥される。熱風の温度は、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $150\sim 400^{\circ}\text{C}$ である。熱風の温度が上記範囲にあるときに、液滴内部の水分の十分な気化により、良好な中空形状が得られやすく、また、この中空形状が崩れにくい。

- 10 用途によっては、噴霧乾燥された中空状微粉末を、バンドドライヤー、マイクロ波ドライヤー、電気炉、流動層焼成炉等を用いて、さらに熱処理することが好ましい。熱処理の温度は、好ましくは、 $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ である。この熱処理は、酸化チタンの結晶化、残留水分の除去、残留塩基物質の除去、耐光性の向上を目的としている。熱処理温度が上記範囲にあるときに、前記の熱処理の目的が
- 15 十分に達せられ、また、中空形状も崩れにくい。

薄片状チタニアゾル

噴霧乾燥に用いる薄片状チタニアゾルは、粘度が好ましくは $5\sim 10000$ cP、さらに好ましくは $100\sim 3000$ cPである。

- ゾルを構成する薄片状チタニア粒子の大きさは、好ましくは、厚さが $0.5\sim 100$ nm、幅及び長さが $0.1\sim 30$ μm 、さらに好ましくは厚さが $0.5\sim 10$ nm、幅及び長さが $1\sim 10$ μm である。最終的に後述の薄片状酸化チタン微粉末を得たい場合は、厚さは好ましくは $0.5\sim 50$ nmであり、さらに好ましくは $0.5\sim 1$ nmである。ゾルを構成する薄片状チタニア粒子の厚さが上記範囲にある場合は、ゾルの粘りが適度であり、噴霧されて中空となった後乾燥するまでの間も破裂しにくい。また、幅及び長さが上記範囲にある場合に、噴霧し
- 25 やすく、また、中空状の形状を得やすい。

薄片状チタニアゾルの分散媒として、水の他にメタノール、アセトニトリル等の有機溶媒を用いることができるが、経済性の点で水が最も好ましい。

噴霧乾燥する際の薄片状チタニアゾルの好ましい濃度は、 $0.5\sim 20$ 重量%

である。濃度が上記範囲にある場合は、噴霧しやすく、また、適度な厚みの殻を有する中空状微粉末が得られることから、薄片状に粉碎しやすい。また、この程度の濃度が経済的に有利であり、工業生産に向いている。

- この薄片状チタニアゾルは、アルカリ金属酸化物または加熱によりアルカリ金属酸化物に分解される化合物と、酸化チタンまたは加熱により酸化チタンを生ずる化合物とを混合し、焼成して得られるチタン酸アルカリ金属塩を酸水溶液と接触させて層状構造のチタン酸化合物を生成させ、次いで該層状チタン酸化合物を塩基物質の共存下で液媒体中に分散、剝離させること等により製造することができる。
- 10 アルカリ金属酸化物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの酸化物の中から少なくとも1種を用いることができる。また、加熱によりアルカリ金属酸化物に分解される化合物としては、アルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩などが使用できるが、これらのなかでも炭酸塩、水酸化物が好ましい。また、加熱により酸化チタンを生ずる化合物としては、メタチ
- 15 タン酸、オルトチタン酸などの含水酸化チタン、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物が挙げられるが、含水酸化チタンが好ましい。

- 塩基物質としては、プロピルアミン、ジエチルアミン等のアルキルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の水酸化4級アン
- 20 モニウム、エタノールアミン、アミノメチルプロパノール等のアルカノールアミンが挙げられ、これらの中でも、水酸化4級アンモニウム、アルカノールアミンが好ましい。塩基物質の添加量は、前記層状チタン酸化合物に対し、好ましくは0.5当量から10当量、より好ましくは1当量から2当量である。塩基物質の種類、添加量がともに実験的に選択した最適な条件とすることによって、層状チ
- 25 タン酸化合物は完全に1枚ずつに剝離して、単独の薄片状チタニア粒子（二次元シート）から成るゾルになり、さらにその分散安定性が保たれる。塩基物質の種類や量が最適でないと、層間に塩基物質と水が入って大きく膨潤した（浸透圧膨潤）層状チタン酸化合物が剝離しきれずに残存することもあるが、実用上、支障のない範囲であれば構わない。

新規薄片状チタニアゾル

本発明においては、特に上記薄片状チタニアゾルとして、組成式



(式中のxは0.57～1.0)、具体的には $\text{Ti}_{1.81}\text{O}_{3.76}\sim$

- 5 $\text{Ti}_{1.67}\text{O}_{3.33}$ で表される、薄片状粒子を分散してなるチタニアゾルを用いることができる。

従来より、組成式 $\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_{3-x}$ (式中のxは、0.60～0.75)で表される薄片状微粒子を分散してなる薄片状チタニアゾルは知られているが、上記のチタニアゾルは新規な組成を有するものである。従来品に比べ、チタン酸イオ
10 ンの負電荷が多いため、塩基物質を吸着する能力が高く、液媒体中への分散も速い。

この新規ゾルを構成する薄片状チタニア粒子は、 TiO_6 八面体が稜共有により連鎖して二次元骨格構造を形成しているが、さらに、 Ti^{4+} 席の9.5～17%が欠陥になっているため、薄片状粒子の負電荷が大きい構造となっている。粒
15 子の大きさは、用途により任意に設定できるが、通常は、厚さが0.5～1nm、幅及び長さが0.1～30 μm である。

なお、この新規ゾルは、下記の新規チタン酸混合アルカリ金属塩を出発物質として、上記と同様にして製造することができる。

新規チタン酸混合アルカリ金属塩

- 20 上記新規ゾルの製造に使用できるチタン酸混合アルカリ金属塩は、具体的には例えば次のようにして製造することができる。すなわち、アルカリ金属酸化物 M_2O 及び $\text{M}'_2\text{O}$ (M, M' は各々相異なるアルカリ金属である) または加熱により各々 M_2O 及び $\text{M}'_2\text{O}$ に分解される各化合物と、二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンを生ずる化合物とを、好ましくは、M/M'/Tiのモル比で
25 3/1/5から3/1/11の割合で混合し、500℃～1100℃、さらに好ましくは600℃～900℃の温度で焼成する。反応を十分に行って原料組成物の残存量を少なくし、また、別の組成の物質の生成を抑えるには、上記温度範囲が好ましい。

上記で得られたチタン酸混合アルカリ金属塩は、ホスト骨格中の Ti^{4+} 席の一

部が、層間のアルカリ金属とは異なるアルカリ金属イオンで置換された、組成式 $M_x [M'_{x/3} Ti_{9-x/3}]O_4$

(式中のM, M' は各々相違するアルカリ金属であり、xは0.50~1.0である)で示される、斜方晶の層状構造を有する新規な組成の化合物である。

- 5 この物質中のMとM' で示されたアルカリ金属イオンは活性であるので、他の陽イオンとの交換反応性や有機物のインターカレーションによるとり込みを起こす。このため、酸水溶液と接触させると、層間(M) およびホスト骨格中(M') のアルカリ金属イオンが、短時間で水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)と交換され、工業的に生産する場合に効率良く、生産コストの低い薄片状チタニ
- 10 アゾルを得ることができる。

組成式中のxは、出発原料の混合比を変化させることにより、コントロールできる。また、均一で単相の化合物を得るためには、前記合成工程の中、混合を十分に行うことが好ましく、原料粉末を自動乳鉢などで摩擦混合することが好ましい。また、焼成条件を適当に変えることにより、種々の粒子径の化合物が得られ

15 る。

- 上記チタン酸混合アルカリ金属塩は、従来法の間接生成物である、例えばチタン酸セシウムに比べ、酸水溶液との反応性が高く、水素イオンとの置換反応が速い。従来のチタン酸セシウムのセシウムを水素イオン(存在状態はヒドロニウムイオン)で置換して層状チタン酸化合物とするには、チタン酸セシウムの粉末1
- 20 グラムに、1規定の塩酸100cm³を3日間室温で接触させる必要があったのに対し、例えばM=Cs、M'=Liである本発明の化合物のセシウムおよびリチウムを水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)で置換するのに、該化合物の粉末1グラムに1規定の塩酸100cm³を1日間室温で接触させればよい。

- 本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩は、層間イオンの大きさがカリウム以下
- 25 の場合は図2に、またルビジウム以上の場合は図3に示すような層状構造を有しており、TiO₂八面体が後共有により連鎖して二次元のシートを作り、その間にアルカリ金属イオンを含む斜方晶に属する結晶である。この二次元シートの結晶学的な組成はTiO₂であり、本来電氣的に中性であるが、Ti⁴⁺の八面体席の8~17%が、前記層間のアルカリ金属とは異なったアルカリ金属イオンで置換

されており、負に帯電する。これらを層間のアルカリ金属イオンが補償する形になっている。

この新規物質の空間群は層間イオンの大きさがカリウムイオン以下の場合は $Cmcm$ 、ルビジウムイオン以上の場合は $Immm$ である。また、結晶学的データは、層間のアルカリ金属イオンの種類、ホスト骨格内の Ti 席のアルカリ金属イオン置換量に依存するが、代表的な組成、すなわち $M=K$ 、 $M'=Li$ で、 $x=0.8$ の場合の粉末 X 線回折データ及びリートベルト解析の結果をそれぞれ表 1 と表 2 に示す。

(表 1) 本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩の X 線回折データ

h	k	l	calc d (Å)	obs d (Å)
0	2	0	7.77	7.76
0	4	0	3.88	3.88
1	1	0	3.71	3.71
1	3	0	3.076	3.077
0	2	1	2.777	2.777
0	6	0	2.589	2.590
1	5	0	2.411	2.412
0	4	1	2.361	2.361
1	1	1	2.321	2.320
1	3	1	2.138	2.137
0	6	1	1.952	1.952
2	0	0	1.912	1.912
1	5	1	1.873	1.872
2	2	0	1.857	1.857

20 格子定数は $a=3.8244(3) \text{ Å}$, $b=15.534(1) \text{ Å}$, $c=2.9733(1) \text{ Å}$, $V=176.72(1) \text{ Å}^3$ であり、単位胞中に 2 組成式分が含まれ、計算密度は 3.387 g/cm^3 となる。

(表2) 本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩のリーベルト解析結果

Atom	g	x	y	z	B
K	0.4	0.5	0.4884 (6)	0.75	7.9 (1)
Ti, Li	1.0	0.0	0.316 (1)	0.75	1.08 (6)
0 1	1.0	0.0	0.2165 (2)	0.25	1.2 (1)
0 2	1.0	0.0	0.3870 (3)	0.25	1.1 (1)

g : Occupation factor

B : Temperature parameter

10 $R_{wp} = 0.1194, \quad R_p = 0.0936, \quad R_o = 0.0339,$
 $R_i = 0.0412, \quad R_f = 0.0279$

本発明の薄片状チタニアゾルを製造する場合、M及びM' の組み合わせとして、
 (M、M') = (カリウム、リチウム)、(ルビジウム、リチウム)、(セシウム、リチウム) が好ましい。

15 層状チタン酸化合物

前記したとおり、チタン酸アルカリ金属塩を酸水溶液と接触させることによって層状チタン酸化合物を生成させることができる。

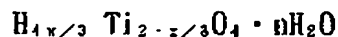
酸水溶液としては、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、しょう酸などの有機酸の水溶液が挙げられ、特に制限はない。濃度は好ましくは、0.5規定から6規定、
 20 さらに好ましくは、1規定から3規定である。反応に要する時間を適当なものとし、また、チタン酸の分解を防ぐためには上記の濃度範囲が好ましい。

酸との反応を効率よく行う方法として、チタン酸アルカリ金属塩を酸性スラリーとした後、フィルタープレスやブフナーなどの吸引濾過器でケーキ状にし、そのまま吸引しながら新鮮な酸を通ずる方法を採用することが好ましい。また、酸水溶
 25 液との接触・反応後、イオン交換水等で洗浄して余分な酸を取り除くことが好ましい。余分な酸を除去することによって、ゾルに仕上げた後の粘度、分散性などの安定性に優れる。

新規層状チタン酸化合物

本発明においては、上記層状チタン酸化合物として、層と層との間のアルカリ

金属イオンが水素イオンで置換され、かつ、ホスト骨格中のTi⁴⁺席の一部も水素イオンで置換された組成式



(式中xは0.50～1.0であり、nは0～2である)で示される、斜方晶の

5 層状構造を有する新規な組成の化合物を使用することができる。

層間に水素イオン(存在形態としてはヒドロニウムイオン)、水分子を含むチタン酸化合物は従来より知られているが、このような組成は新規である。この物質中の層間及びホスト骨格中の水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)は活性であり、他の陽イオンとの交換反応や有機物のインターカレーションを可逆

10 的に起こす。

その構造は、前掲の図3に相当する。これは、TiO₆八面体が稜共有により連鎖して二次元のシートを作り、その間に水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)を含む斜方晶に属する結晶である。この二次元シートの結晶学的な組成はTiO₂であり、本来電氣的に中性であるがTi⁴⁺の八面体席の8～17%が欠

15 陥になっており、負に帯電する。これを層間の水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)が補償する形になっている。

この層状チタン酸化合物では、層間の水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)だけでなく、出発物質であるチタン酸混合アルカリ金属塩のホスト骨格中のアルカリ金属イオンと交換された水素イオン(存在形態はヒドロニウムイオン)

20 も可動な状態であるので、化合物中の活性なイオンの量が従来の化合物より多い。

従って、この新規な層状チタン酸化合物は、吸着材、イオン交換材、触媒、分離材、有害物質処理材等として有用であると考えられる。

この層状チタン酸化合物の結晶学的データは、ホスト骨格内のTi⁴⁺席の欠陥の量に依存するが、代表的組成、すなわちx=0.8、n=1.0の場合の粉末

25 X線回折データを表3に示す。

(表3) 本発明の層状チタン酸化合物のX線回折データ

	h	k	l	d		d	
				calc (Å)		obs (Å)	
5	0	2	0	9.	19	9.	21
	0	4	0	4.	59	4.	60
	1	1	0	3.	71	3.	71
	1	3	0	3.	219	3.	219
	0	6	0	3.	062	3.	062
	0	3	1	2.	693	2.	693
	1	5	0	2.	636	2.	636
	1	0	1	2.	350	2.	351
	0	5	1	2.	323	2.	323
	1	2	1	2.	277	2.	277
10	1	4	1	2.	092	2.	092
	0	7	1	1.	975	1.	975
	2	0	0	1.	892	1.	892
	1	6	1	1.	864	1.	864
	2	2	0	1.	853	1.	854

格子定数は $a = 3.7836$ (3) Å, $b = 18.371$ (2) Å, $c = 2.9984$ (2) Å, $V = 208.42$ (2) Å³ であり、単位胞中に2組成式分が含まれ、計算密度は 2.359 g/cm³ となる。

- 15 なお、この新規層状チタン酸化合物は、上記の新規チタン酸混合アルカリ金属塩を出発材料として上記と同様にして製造することができる。

薄片状酸化チタン微粉末

- 上記の薄片状チタニアゾルは、前述したように、本発明の中空状微粉末の原料とすることができ、この中空状微粉末を粉砕することによって、その破片である
- 20 薄片状酸化チタン微粉末が得られる。粉砕によって、必ずしも元の薄片状チタニア粒子までほぐれるわけではなく、薄片状チタニア粒子が数枚～数十枚積み重なった集合体となっている。ここで、粉砕が強い程、薄片状酸化チタン微粉末の幅及び長さは小さくなり、粉砕の程度により得られる薄片状酸化チタン微粉末の粒子形状をコントロールすることができる。薄片状酸化チタン微粉末を得るうえで
- 25 は、コロプレックスミルなどの比較的弱い粉砕機を用いることが好ましい。

薄片状酸化チタン微粉末の大きさは、好ましくは厚さが $1 \sim 100$ nm、幅及び長さが $0.1 \sim 500$ μm である。さらに、化粧料用の紫外線遮蔽材料として好ましくは、厚さが $20 \sim 80$ nm、幅及び長さが $1 \sim 500$ μm である。厚さが上記範囲であると、十分に紫外線を吸収し、また、透明性にも優れる。幅及び

長さが上記範囲であると肌での伸びがよく、ざらつき感も無い。

- この薄片状酸化チタン微粉末は、前述の中空状微粉末と同様の従来公知の表面処理が行われていてもいなくても構わない。これらの表面処理は、薄片状チタニアゾルを噴霧乾燥した後に実施しても、また、粉碎した後に実施しても、更には、
- 5 粉碎と同時に実施しても構わない。

- 薄片状酸化チタン微粉末も中空状微粉末と同様に、用途によっては、粉碎の前及び／又は後に、好ましくは粉碎の前に熱処理することが好ましい。粉碎前に熱処理をすると、水分が減少して粉碎時の再凝集や粉碎装置への付着を防ぐことができる。熱処理温度は好ましくは100℃～800℃である。上記温度範囲にあ
- 10 るときは、所望する熱処理の目的を達成し、また、薄片形状が高温によって崩れにくい。

用途

以上の方法により得られる酸化チタンからなる殻を有する中空状微粉末および薄片状酸化チタン微粉末は、二次凝集が少なく、非常に分散性に優れている。

- 15 本発明の中空状微粉末および薄片状酸化チタン微粉末は、紫外線遮蔽材や流動性付与材、吸着剤、光触媒、色材として、種々の顔料や化粧料、塗料、コーティング剤、樹脂、白色紙などへの添加剤、触媒などの光機能性材料に利用できる。
- 特に、中空状微粉末は、酸化チタンからなる殻を有するため、紫外線遮蔽材、吸着剤、光触媒として利用することができる。また、内部が空間になっているた
- 20 めに見かけ比重が非常に小さく、流動性、断熱性に優れているため、流体計測システム用シード粒子、流動性付与材、軽量セメント・モルタル用、軽量断熱材、建築補修パテ用、耐熱被覆パテ用、爆薬増感用、紙粘土用、反射材、プラスチック用フィラー、接着剤用、マスターモデル用、シタックチックフォーム用、合成木材用、人工大理石用、ボーリング用として利用することができる。さらに、殻
- 25 の厚さをサブミクロンからナノメートルレベルにコントロールすることにより、光干渉が起こるため、色材としての利用も可能である。

本発明の中空状微粉末を、化粧料に利用する場合には、例えば油性成分、保湿剤、界面活性剤、顔料、香料、防腐剤、水、アルコール類、増粘剤等と配合し、ローション状、クリーム状、ペースト状、スティック状、乳液状など、各種の形

態で用いることができる。該中空状粒子の殻をサブミクロン以下にコントロールすると、実際に化粧品に配合して使用する際に、指などで肌に擦り付けることによって崩壊し、薄片状酸化チタン微粉末となって、肌への密着性が向上するなどの効果も期待できる。

- 5 中空状微粉末や薄片状酸化チタン微粉末を塗料やコーティング剤の添加剤等を使用する場合、前記噴霧乾燥温度の特に好ましい範囲は、150～250℃である。この範囲で噴霧されると、塩基物質が変質せずに残存しており、塗料やコーティング剤に添加したときに分散が容易である。

- 本発明の中空状微粉末をシード粒子として利用できる流体計測システムは、流
10 体の中に存在するシード粒子に光を照射し、散乱された光を検知し、流体の流れを測定するタイプのもので、レーザー・ドップラー流速計や、粒子イメージ流速計などがある。本発明の中空状微粉末は、内部が空間になっていて見かけ比重が小さいため、流体中において流れに対する追従性に優れており、また屈折率の高い酸化チタンから成るため、光散乱性に優れている。これらのことから、本発明
15 の中空状微粉末は、精度の高い流体計測を可能にする。流体計測システム用シード粒子としては、外径5～50 μm 、殻の厚さが10～100 nmであることが、流体への追従性と光散乱性のバランスの点で好ましい。

- 本発明の薄片状チタニアゾルは中空状微粉末や薄片状酸化チタン微粉末を製造するのに有用であり、また、それ自体も、コーティング剤、触媒としての用途が
20 期待される。また、本発明によって提供される新規なチタン酸混合アルカリ金属塩や層状チタン酸化合物は、金属イオンまたは水素イオン（存在形態としてはヒドロニウムイオン）を無機あるいは有機陽イオンと交換したり、あるいはインターカレーションにより有機物を取り込む能力に優れていることから、単なる上記中空状微粉末や薄片状酸化チタン微粉末の出発原料や中間生成物としてだけでは
25 なく、吸着剤、イオン交換材、触媒、分離材、有害物質処理材、電極材料、誘電体材料としての利用が期待される。

実施例

次に実施例によって本発明をさらに説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

実施例1 チタン酸混合アルカリ金属塩の合成

炭酸カリウム (K_2CO_3) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) と二酸化チタン (TiO_2) を $K/Li/Ti$ のモル比にして $3/1/6.5$ で混合し、十分に摩砕した。これを白金るつぼに移し、 $800^\circ C$ の温度で5時間焼成したところ、
5 白色の粉末が得られた (試料A)。

この粉末について元素分析したところ、 $K/Li/Ti$ のモル比は $3/1/6.5$ に保たれていた。また、X線回折パターンを測定したところ、C底心の斜方格子で指数付けでき、次いでリートベルト解析を行った結果、組成式



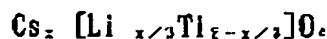
10 (但し、 $x = 0.8$) で表されるレピドクロサイト型層状チタン酸化合物混合アルカリ金属塩であることが判明した。

試料Aをハンディプレスでコイン状のペレットに成形し、 $800^\circ C$ で1時間焼成した。焼成後の寸法は、直径 8.99 mm 、厚み 0.99 mm で重量は 0.1324 g であった。このペレットについて複素インピーダンス法にて $200^\circ C$ で
15 のイオン伝導度を測定したところ、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。したがって、本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩は、電極材料など導電性を必要とする用途に有用であることがわかった。

また、 Zn^{2+} として 100 ppm の亜鉛を含む亜鉛アミン錯体 100 ml に、試料A
1.0 gを分散させ、1時間攪拌後、試料を遠別し、ろ液の Zn^{2+} 濃度を原子吸光
20 法にて測定したところ、 30 ppm に減少していた。したがって、本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩は、イオン交換材、分離材、有機物質処理材として有用であることがわかった。

実施例2 チタン酸混合アルカリ金属塩の合成

炭酸セシウム (Cs_2CO_3) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) と二酸化チタン (TiO_2) を $Cs/Li/Ti$ のモル比にして $3/1/7.57$ で混合し、十分に摩砕した。これを白金るつ
25 ぼに移し、 $900^\circ C$ で5時間焼成したところ、白色の粉末が得られ、実施例1と同様に粉末X線回折法により同定したところ、組成式



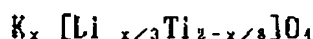
(但し、 $x = 0.7$) で表されるレピドクロサイト型層状チタン酸化合物混合ア

ルカリ金属塩であることが判明した（試料B）。

試料Bをハンディプレスでコイン状のペレットに成形し、800℃で1時間焼成した。焼成後の寸法は、直径6.99mm、厚み0.99mmで重量は0.1324gであった。このペレットについて複素インピーダンス法にて200℃で
5 のイオン伝導度を測定したところ、 $1.4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

実施例3 チタン酸混合アルカリ金属塩の合成

水酸化カリウム(KOH)と水酸化リチウム(LiOH)と酸化チタン(TiO_2)をK/Li/Tiのモル比にして3/1/6.5で混合し、十分に摩砕した。これを白金るつばに移し、600℃で5時間焼成したところ、白色の粉末が得られた。実施例1と同
10 様に粉末X線回折法により同定したところ、組成式



（但し、 $x = 0.8$ ）で表されるレピドクロサイト型層状チタン酸化合物混合アルカリ金属塩に若干の酸化チタンの残存する混合物になっていることがわかった（試料C）。

15 実施例4 層状チタン酸化合物の合成

実施例1で得られた試料A 1gに対して、1規定の塩酸100cm³を接触させるべく、1日間室温で攪拌しながら反応させた。その後、濾過、水洗、乾燥して、層状チタン酸化合物の粉末を得た（試料D）。

試料Dについて蛍光X線分析をしたところ、リチウムおよびカリウムの含有量は、塩酸を接触させる前の含有量に対し、それぞれ1000分の1以下（検出限界以下）および100分の1まで減少しており、アルカリ金属イオンはほとんど
20 すべて水素イオンに置換されていることが確認された。

Zn^{2+} として100ppmの亜鉛を含む亜鉛アミン錯体100mlに、試料D 1.0gを分散させ、1時間攪拌後、試料を濾別し、ろ液の Zn^{2+} 濃度を原子吸光法にて
25 測定したところ、59ppmまで減少していた。したがって、本発明のチタン酸混合アルカリ金属塩は、イオン交換材、分離材、有機物質処理材として有用であることがわかった。

実施例5 層状チタン酸化合物の合成

実施例2で得られた試料B 1gに対して、1規定の塩酸100cm³を接触させ

るべく、1日間室温で攪拌しながら反応させた。その後、濾過、水洗、乾燥して、本発明の層状チタン酸化合物の粉末を得た（試料E）。

実施例6 層状チタン酸化合物の合成

実施例3で得られた試料C 1 gに対して、1規定の塩酸100 cm³を接触させるべく、1日間室温で攪拌しながら反応させた。その後、濾過、水洗、乾燥して、本発明の層状チタン酸化合物の粉末を得た（試料F）。

試料E、Fについても、試料Dと同様の分析を行った結果、出発物質であるチタン酸混合アルカリ金属塩に含まれていたアルカリ金属イオンのほとんどすべてが水素イオンに置換されていることが確認された。

10 実施例7 薄片状チタニアゾルの合成

次いで、実施例4で得られた層状チタン酸化合物（試料D）の粉末6 kgを水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液0.1 m³（濃度：310 mol m⁻³）に加え、シェーカーで150回転/分程度の振盪を1日間行うことにより、TiO₂濃度5重量%、粘度510 cPの薄片状チタニアゾル（試料G）を得た。なお、粘度15は、BL型粘度計を用いて測定した。

試料Gをしばらく放置しても、固形物の沈降は認められなかった。

試料Gを15,000 rpmで30分間遠心分離すると、ほぼ透明な上澄み液と、ペースト状の沈降物に分かれた。沈降物は、ゾル中に分散していた粒子の集合体と考えられる。図4（a）は、このペースト状の沈降物を遠沈管から採り出した直後のX線回折チャートであるが、アモルファス的なパターンであり、周期的な原子配列に基づく回折線は観測されない。次いで、ペースト状沈降物を自然乾燥してから、X線回折を測定したところ、図4（b）の回折チャートが得られた。二次元シート内の構造に起因する20、02バンドが観測されることから、二次元シート内の原子配列が保持されていること、および、明瞭な0k0（kは整数）25 底面反射シリーズが観測されることから、その二次元シートが乾燥により積み重なっていることが明らかになった。これらのことと、ペースト状態でアモルファス的な回折線しか観測されなかったことを考え合わせると、ゾル中に分散していた薄片状粒子は、1枚単位の二次元シートに剥離していたと考えるのが妥当である。図4（a）で20、02バンドが観測されなかったのは、サンプルを試料板にの

せる過程で、二次元シートが試料板に対して平行に配列してしまう、いわゆる選択配向をするためと解釈される。

この二次元シートは、



- 5 (x = 0.8) で表され、その厚みは、ホスト層の結晶構造解析の結果より、0.75 nm と見積もることができる。さらに、試料 C を希釈して凍結乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察したところ、幅及び長さ 1 μm の薄片状粒子を確認した。

実施例 8 薄片状チタニアゾルの合成

- 実施例 5 で得られた試料 E 0.5 g をエタノールアミン水溶液 100 cm³ (濃度: 0.14 mol dm⁻³) に加え、シェーカーで 150 回転/分程度の振盪を 1 日間行うことにより、透明感のある乳白色のゾル (試料 H) が得られた。

試料 H をしばらく放置しても、固形物の沈降は認められなかった。

- 試料 G と同様に、X 線回折測定、および走査型電子顕微鏡観察をしたところ、上記組成式で表される厚さ 0.75 nm、幅及び長さ 20 μm の薄片状粒子を分散してなる薄片状チタニアゾルであることが分かった。

実施例 9 薄片状チタニアゾルの合成

- 実施例 6 で得られた試料 F 0.5 g を水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 100 cm³ (濃度: 0.16 mol dm⁻³) に加え、シェーカーで 150 回転/分程度の振盪を 1 日間行うことにより、透明感のある乳白色のゾル (試料 I) が得られた。

試料 I をしばらく放置すると、底に白色微粒子の沈降がわずかに認められた。シェーカーによる振盪をさらに 2 日間行っても白色微粒子の沈降量は減少しなかったことから、この白色微粒子は、出発物質から持ち込まれた酸化チタン粒子であると考えられる。

- 25 試料 I をしばらく放置して、沈降物をデカンテーションで取り除き、試料 G と同様に、X 線回折測定、および走査型電子顕微鏡観察をしたところ、上記組成式で表される厚さ 0.75 nm、横幅 0.1 μm の薄片状粒子を分散してなる薄片状チタニアゾルであることが分かった。

比較例 1 薄片状チタニアゾルの合成

炭酸セシウム(Cs_2CO_3)と二酸化チタン(TiO_2)をCs/Tiのモル比にして1/5.3で混合し、十分に摩砕した。これを白金るつばに移し、800℃で40時間焼成することにより、組成式 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ ($x=0.7$)で表されるチタン酸アルカリ金属塩の白色粉末を得た。次いで、得られた粉末1グラムに対して、1規定の塩酸100 cm^3 を接触させるべく、3日間室温で攪拌しながら反応させた。なお、1日間および2日間反応させた時点では、セシウムの水素イオンへの置換は十分ではなかった。その後、濾過、水洗、乾燥して、組成式 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x=0.7$)で表される層状チタン酸化合物の粉末を得た。次いで、得られた層状チタン酸化合物の粉末0.5 gを水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液100 cm^3 (濃度: 0.1 mol dm^{-3})に加え、シェーカーで150回転/分程度の振盪を3日間行うことにより、透明感のある乳白色のゾル(試料J)を得た。

試料Jをしばらく放置しても、固形物の沈降は認められなかったが、1日間および2日間振盪した時点では、しばらく放置すると固体が沈殿していることが確認され、分散が十分ではなかった。

- 15 試料Gと同様に、X線回折測定、および走査型電子顕微鏡観察をしたところ、試料Jは、上記組成式で表される厚さ0.75 nm、幅及び長さ0.1 μm の薄片状粒子を分散してなる薄片状チタニアゾルであることが分かった。

実施例10 中空状微粉末の合成

- 実施例7で得られた薄片状チタニアゾル(試料G)をディスク式噴霧乾燥機
20 (大川原化工機社製OC-25)により乾燥した。ディスクはピン型のものを用い、24000 rpmで回転させることにより噴霧を行った。乾燥は、200℃の温度の熱風で行うことにより、本発明の中空状微粉末(試料K)を得た。走査型電子顕微鏡観察により、試料Kは、外径20 μm 前後、殻の厚さ100 nm前後、外径(D)と殻の厚さ(T)の比(D/T)が200前後の中空状微粉末で
25 あった。

試料K 5 gをイオン交換水95 gに懸濁させ、超音波分散を10分間行い、さらにエチルアルコール150 gを添加して、コーティング剤を作成した。このコーティング剤をスピンコーターでガラス板に塗布し、650℃の温度で20分熱処理を行ったところ、透明な酸化チタン薄膜が得られた。この酸化チタン薄膜の

分光透過率曲線を測定したところ図5が得られ、紫外線遮蔽能に優れることが分かった。さらに、この酸化チタン薄膜に $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ のブラックライトを照射したところ、水の接触角が、照射前の 37° から、 $3\sim 4^\circ$ に変化し、超親水性を示した。

5 実施例11 中空状微粉末の合成

実施例10で得られた試料Kを 670°C の温度で1時間熱処理することにより、本発明の中空状微粉末（試料L）を得た。

試料Lの走査型電子顕微鏡写真を図6に、また、試料Lを粉碎機を用いて故意に破壊した物の走査型電子顕微鏡写真を図7に、さらに図7の中央部分を拡大した走査型電子顕微鏡写真を図8に示す。図6および図8より、試料Lは、外径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 前後、殻の厚さ 100 nm 前後、外径（D）と殻の厚さ（T）の比（D/T）が 200 前後の中空状微粉末であることが分かった。

実施例12 薄片状酸化チタン微粉末の作成

実施例10で得られた試料Kをコロプレックスミル（アイ・イー・シー社製ス
15 タッドミル63Z）で粉碎することにより、本発明の薄片状酸化チタン粉末（試料M）を得た。走査型電子顕微鏡観察により、試料Mは、厚さ 30 nm 前後、幅及び長さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 前後の薄片状酸化チタンであることがわかった。

試料M 5 g をイオン交換水 100 ml に懸濁させ、超音波分散を10分間行うことにより、コーティング剤を作成した。このコーティング剤をスピンコーター
20 でガラス板に塗布し、 600°C の温度で1時間熱処理を行ったところ、透明な酸化チタン薄膜が得られた。

実施例13 薄片状酸化チタン微粉末の作成

実施例11で得られた中空状微粉末（試料L）をコロプレックスミル（アルピ
ネ社製）で粉碎することにより、本発明の薄片状酸化チタン粉末（試料N）を得
25 た。

試料Nの電子顕微鏡写真を図9に示す。図9より、試料Gは、厚さ 30 nm 前後、幅及び長さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 前後の薄片状酸化チタンが、二次凝集のほとんどない状態で分散していることがわかる。

比較例2 板状酸化チタン粉末の作成

実施例 7 の薄片状チタニアゾル（試料 G）を坩堝に入れ、電気炉にて 650℃ の温度で 1 時間乾燥、熱処理し、次いでコロプレックスミル（アルピネ社製）を用いて粉碎することにより、酸化チタン粉末（試料 O）を得た。

試料 O の電子顕微鏡写真を図 10 に示す。図 10 より、試料 O は、厚さ 300 5 nm 前後の板状粒子とみられる。

試験例 1

試料 L、N、O を下記製法にて粉末状ファンデーションに仕上げ、化粧料 1、n、o を得た。

		重量%
10	タルク	15.0
	マイカ	25.0
	カオリン	5.0
	試料	38.0
	二酸化チタン	2.0
15	ステアリン酸亜鉛	1.0
	ポリメタクリル酸メチル粉末	3.0
	スクワラン	5.0
	流動パラフィン	1.0
	酢酸ラノリン	1.0
20	トリイソオクタン酸グリセリン	2.0
	ミリスチン酸オクチルドデシル	2.0

（製法）

（1）から（7）をヘンシェルミキサーで混合する。これに、70℃で加熱溶解した（8）から（12）を加え、自動乳鉢で十分に混合した後、篩を通す。

25 評価

化粧料 1、n、o について、実際、使用した際の肌での伸びと透明感を、10 名のパネラーが 10 点満点で採点した。伸びまたは透明感が優れているほど高い得点をつけた。10 名の採点を平均し、表 4 および 5 に示す結果を得た。すなわち、本発明の方法により得られた薄片状酸化チタンは、化粧料にしたときの肌で

の伸びや透明感に優れていることが明らかになった。

(表4) 中空状微粉末を配合した化粧料の評価結果

	化粧料 1
肌での伸び	10.0
肌での透明感	7.6

(表5) 薄片状酸化チタン微粉末及び板状酸化チタン粉末を配合した化粧料の評価結果

	化粧料 n	化粧料 o
肌での伸び	10.0	2.3
肌での透明感	8.3	2.1

試験例2

試料L及び比較試料として市販のシード粒子用シリカガラスビーズ（平均粒子
 15 径 $20\mu\text{m}$ 、平均厚み $1\mu\text{m}$ ）を用い、粒子イメージ流速計 FLOW MAP（DANTEC社製）による角型水槽内水流測定試験を行った。一辺 10cm の透明角型水槽に、水 800cm^3 をいれ、シード粒子として、試料L又は市販のシード粒子用シリカビーズを 0.01g 添加し、マグネティックスタラーで攪拌した。水槽上部より YAGパルスレーザーを照射し、水槽側面から見た粒子の
 20 散乱光イメージを $0.1\mu\text{s}$ 間隔で CCDカメラによって読み取り、これを画像処理して水槽側面から見た水流ベクトルを計算した。試料Lを用いた場合の散乱光イメージ写真及び計算された水流ベクトル図をそれぞれ図11、図12に示した。また、比較試料としてシリカビーズを用いた場合の散乱光イメージ写真および計算された水流ベクトル図をそれぞれ図13、図14に示した。比較試料をシ
 25 ード粒子とした測定では、散乱イメージが不明瞭であり、水流ベクトルが乱雑になっている。このような乱れは、通常の液体の流れ場ではありえないことから、正確な流体計測がなされなかったことがわかる。これに対し、試料Lをシード粒子とした測定では、粒子の散乱イメージが明瞭で、水流ベクトルの配列がなめらかな流線形を描いており、正確な測定がなされたことがわかる。すなわち、本発

明の中空状微粉末は、光散乱性に優れたシード粒子として、精度の高い流体計測に有用であることがわかった。

産業上の利用可能性

- 本発明の中空状微粉末及び本発明により得られる薄片状酸化チタン微粉末は、
- 5 分散性に優れ、顔料、塗料、化粧料、コーティング剤またナイロンなどの樹脂や白色紙などへの添加材、触媒などの光機能性材料、さらに紫外線遮蔽材料として有用なものである。

さらに、本発明の新規なチタン酸混合アルカリ金属塩、層状チタン酸化合物、薄片状チタニアゾルは、上記微粉末を工業的に有利に製造するのに有用である。

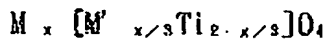
請求の範囲

1. 酸化チタン殻を有する中空状微粉末。
2. 酸化チタン殻の外径 (D) が $0.1 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、厚さ (T) が $1 \sim 5 \text{ nm}$ である請求項 1 に記載の中空状微粉末。
3. 酸化チタン殻の外径 (D) と厚さ (T) の比 (D/T) が $50 \sim 5000$ である請求項 1 に記載の中空状微粉末。
4. 薄片状チタニアゾルを噴霧乾燥する工程を含む請求項 1 に記載の中空状微粉末の製造方法。
- 10 5. 薄片状チタニアゾルの粘度が $5 \sim 10000 \text{ cP}$ である請求項 4 に記載の中空状微粉末の製造方法。
6. 薄片状チタニアゾルが組成式 $\text{Ti}_{2-x/3}\text{O}_4 \text{ (} (4x/3) \text{)}$ (式中の x は $0.57 \sim 1.0$ である) で表される薄片状粒子の分散物を含む請求項 4 に記載の中空状微粉末の製造方法。
- 15 7. 組成式 $\text{Ti}_{2-x/3}\text{O}_4 \text{ (} (4x/3) \text{)}$ (式中の x は $0.57 \sim 1.0$ である) で表される薄片状粒子の分散物を含む薄片状チタニアゾル。
- 20 8. 薄片状チタニアゾルが厚さが $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ 、幅及び長さが $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の薄片状粒子の分散物を含む請求項 4 に記載の中空状微粉末の製造方法。
9. 噴霧乾燥した後、 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する工程をさらに含む請求項 4 に記載の中空状微粉末の製造方法。
10. 薄片状チタニアゾルが下記の工程を含む方法により製造されたものである請求項 4 に記載の中空状微粉末の製造方法；
- 25 アルカリ金属酸化物または加熱によりアルカリ金属酸化物に分解される化合物と、酸化チタンまたは加熱により酸化チタンを生ずる化合物とを混合し、焼成してチタン酸アルカリ金属塩を得る工程；該チタン酸アルカリ金属塩を酸水溶液と接触させて層状チタン酸化合物を得る工程；および該層状チタン酸化合物を塩基

物質の共存下で液媒体中に分散させて薄片状チタニアゾルを得る工程。

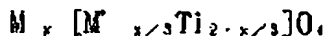
11. チタン酸アルカリ金属塩を得る工程が M_2O 及び M'_2O (M, M' は各々相違するアルカリ金属である) で表されるアルカリ金属酸化物、または加熱により各々 M_2O 及び M'_2O に分解される各化合物を、二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンを生ずる化合物と、 $M/M'/Ti$ のモル比で3/1/5から3/1/11の割合で混合し、これを500℃～1100℃の温度で焼成する工程を含む請求項10に記載の中空状微粉末の製造方法。

12. チタン酸アルカリ金属塩が組成式



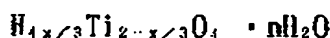
- 10 (式中の M, M' は各々相違するアルカリ金属であり、 x は0.50～1.0である) で表される斜方晶の層状構造を有するチタン酸混合アルカリ金属塩である請求項10に記載の中空状微粉末の製造方法。

13. 組成式



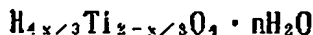
- 15 (式中の M, M' は各々相違するアルカリ金属であり、 x は0.50～1.0である) で表される斜方晶の層状構造を有するチタン酸混合アルカリ金属塩。

14. 層状チタン酸化合物が組成式



- 20 (式中 x は0.50～1.0であり、 n は0～2である) で表される斜方晶の層状構造を有する化合物である請求項10に記載の中空状微粉末の製造方法。

15. 組成式



(式中 x は0.50～1.0であり、 n は0～2である) で表される斜方晶の層状構造を有する層状チタン酸化合物。

- 25 16. 請求項1に記載の中空状微粉末を粉砕してなる薄片状酸化チタン微粉末。

17. 薄片状酸化チタン微粉末の大きさが、厚さ1～100nm、幅及び長さ0.1～500μmである請求項16に記載の薄片状酸化チタン微粉末。

18. 請求項1に記載の中空状微粉末を粉砕する工程を含む薄片状酸化チタン微粉末の製造方法。

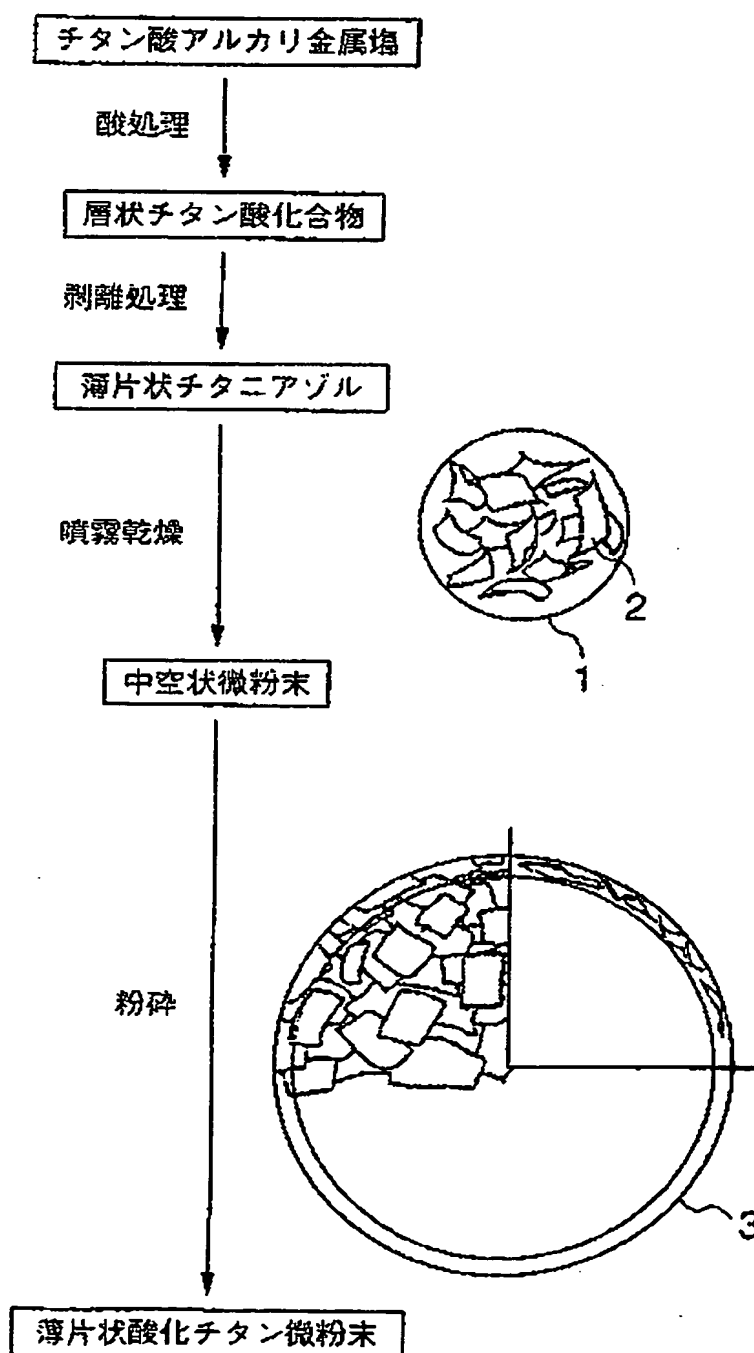
19. 粉碎する工程の前及び／又は後に100～800℃の温度で熱処理する工程をさらに含む請求項18記載の薄片状酸化チタン微粉末の製造方法。

20. 請求項1記載の中空状微粉末または請求項16記載の薄片状酸化チタン微粉末を配合してなる化粧料。

5 21. 請求項1記載の中空状微粉末からなる流体計測システム用シード粒子。

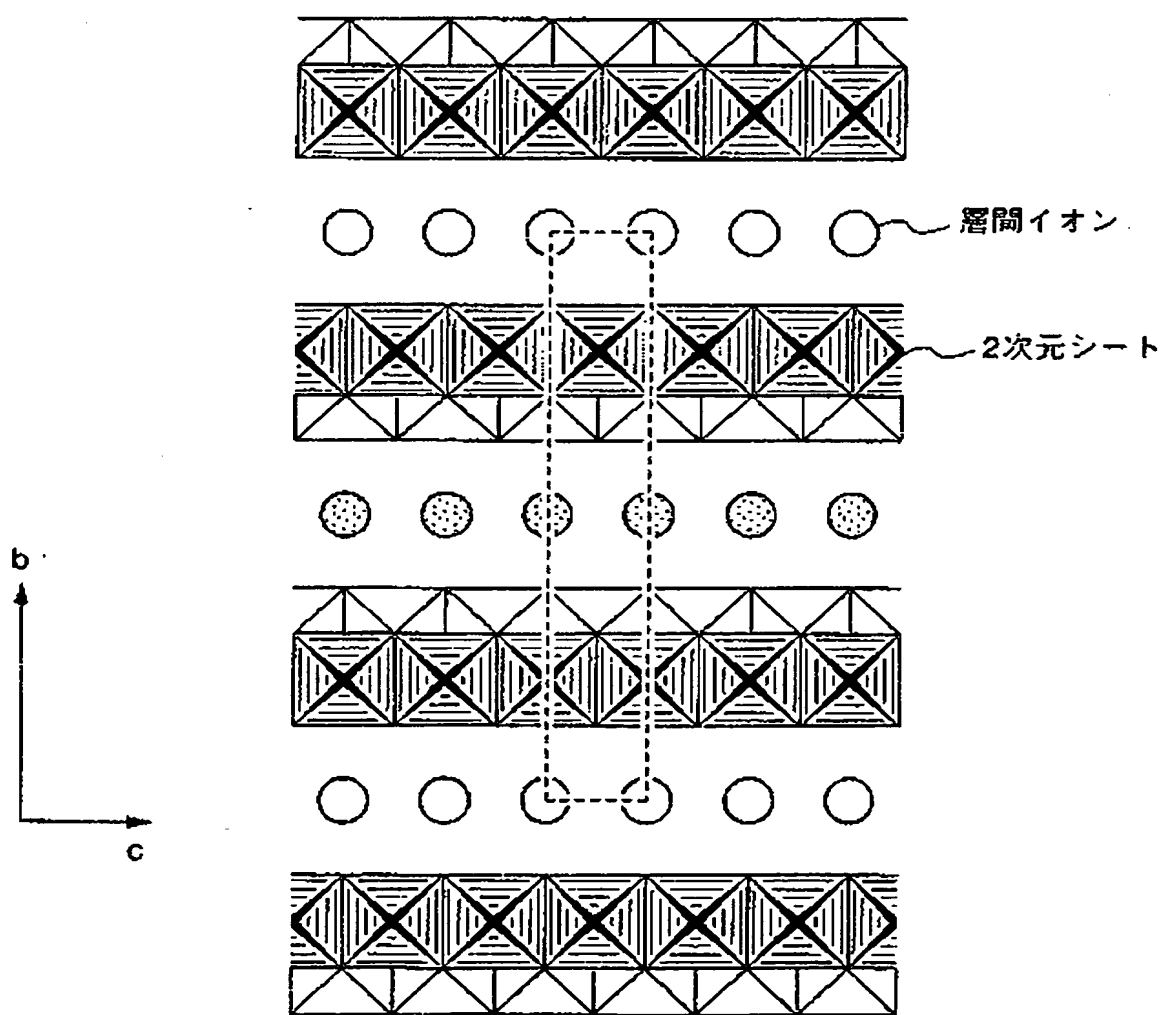
1/11

FIG. 1



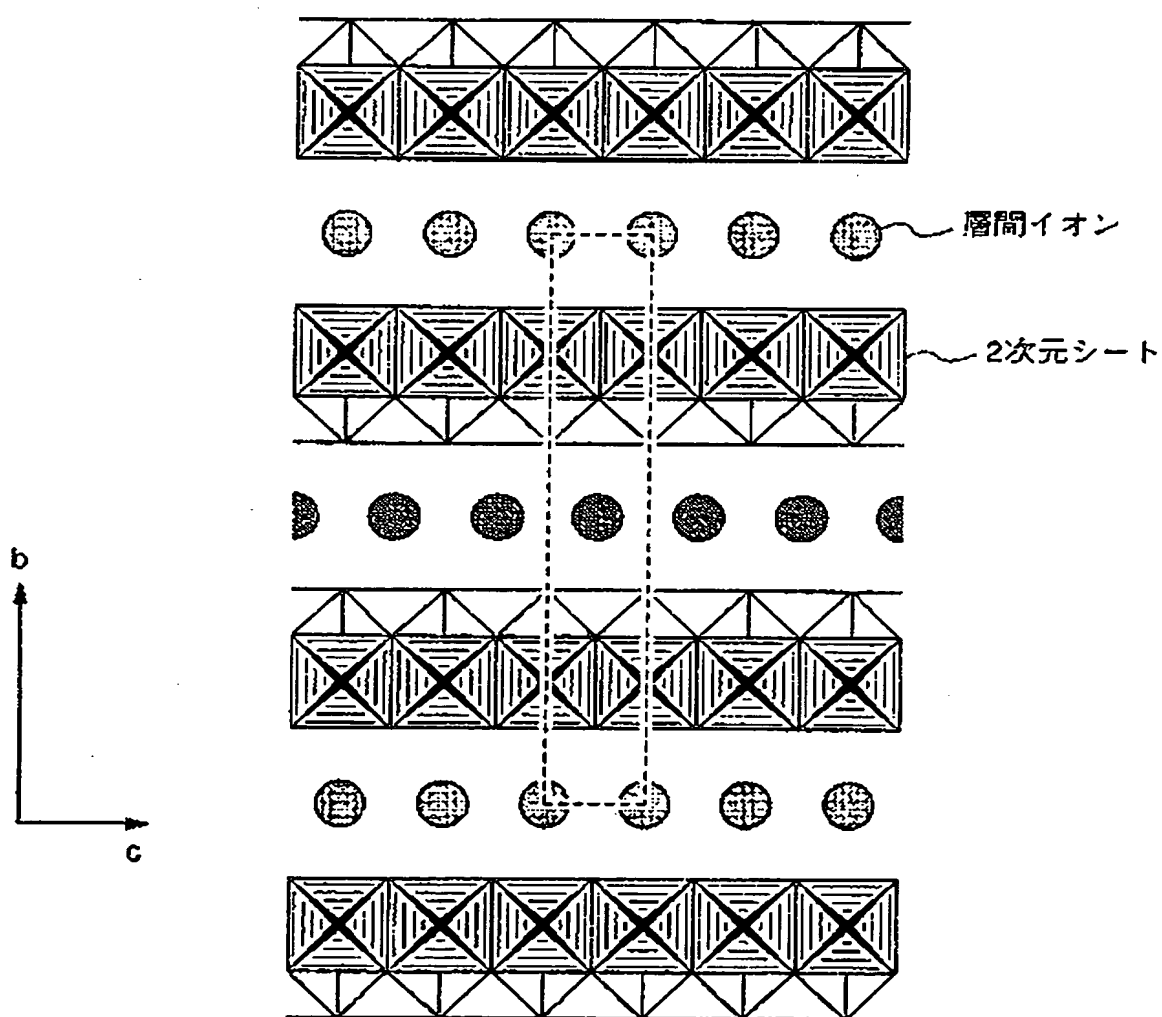
2/11

FIG. 2



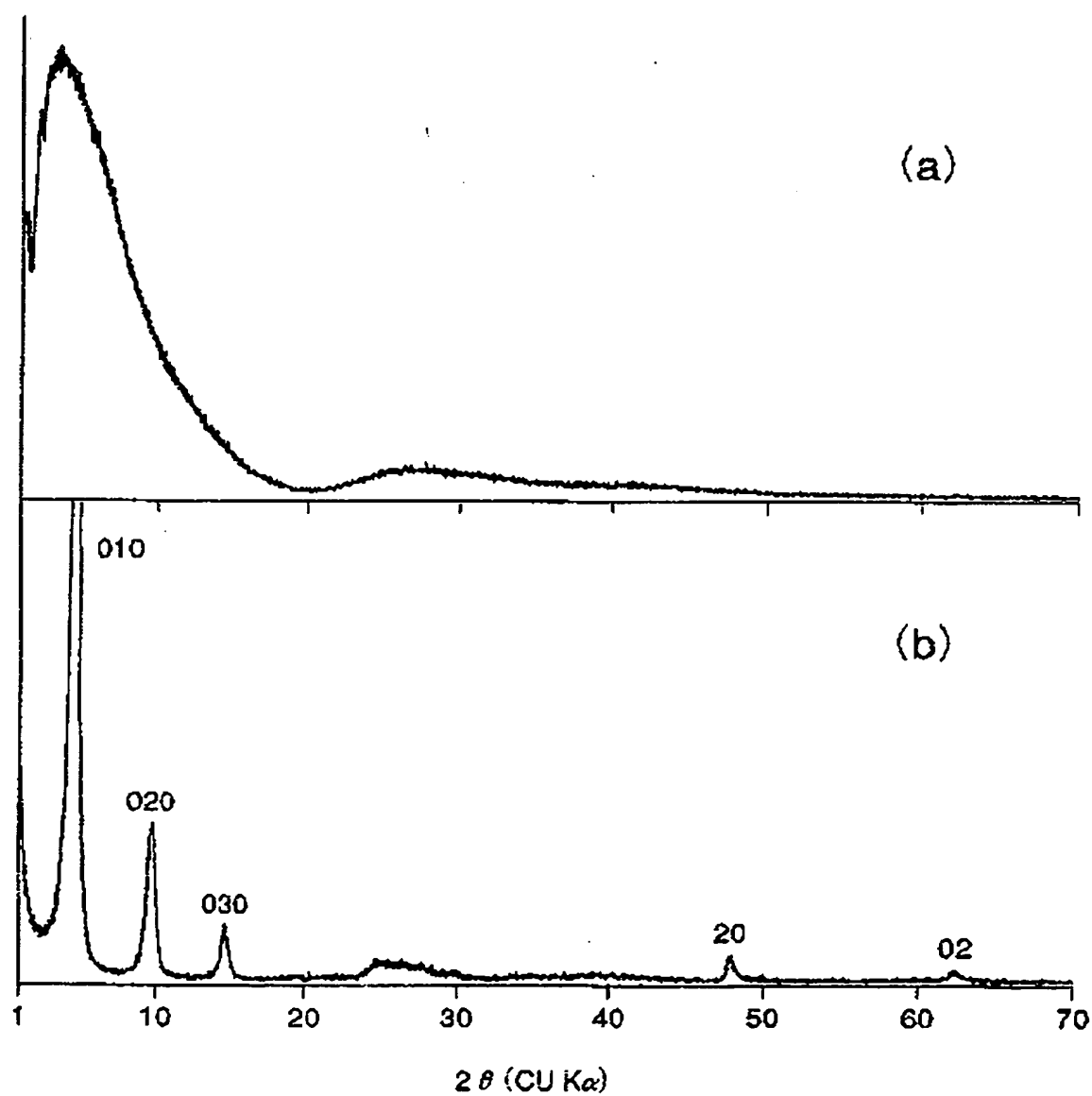
3/11

FIG. 3



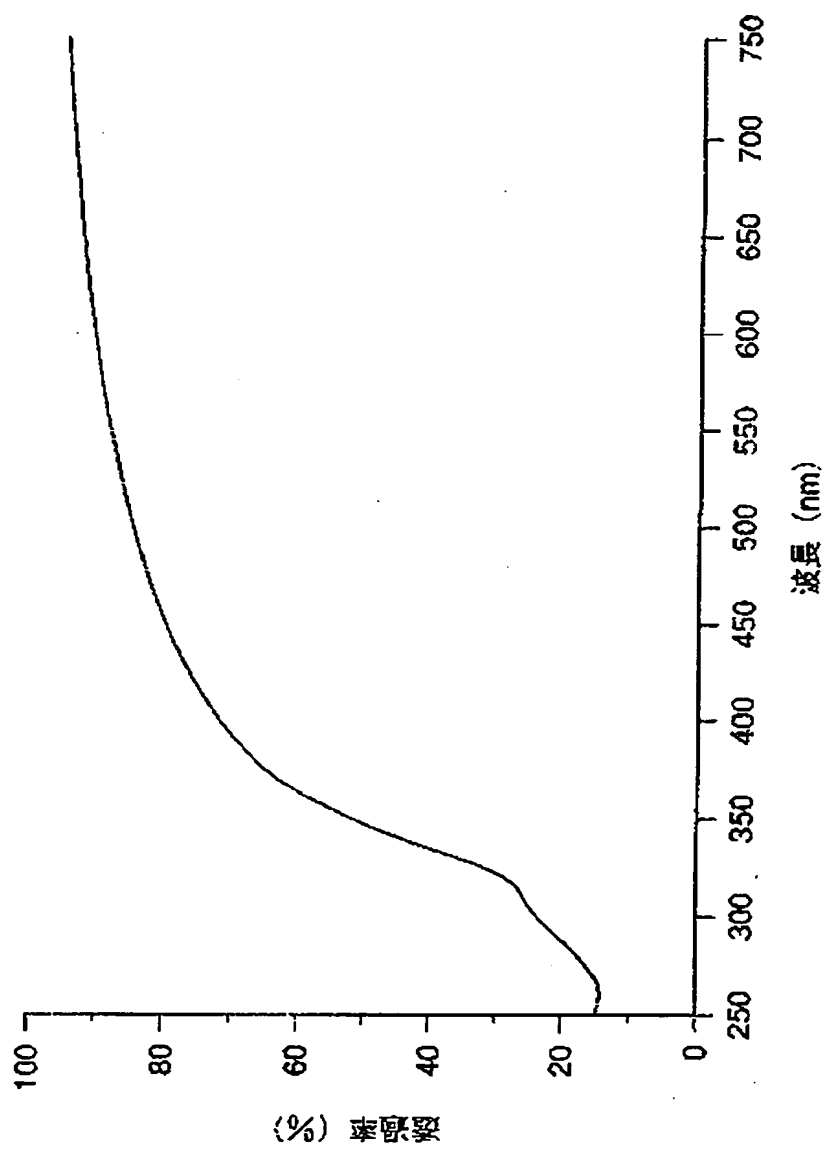
4/11

FIG. 4



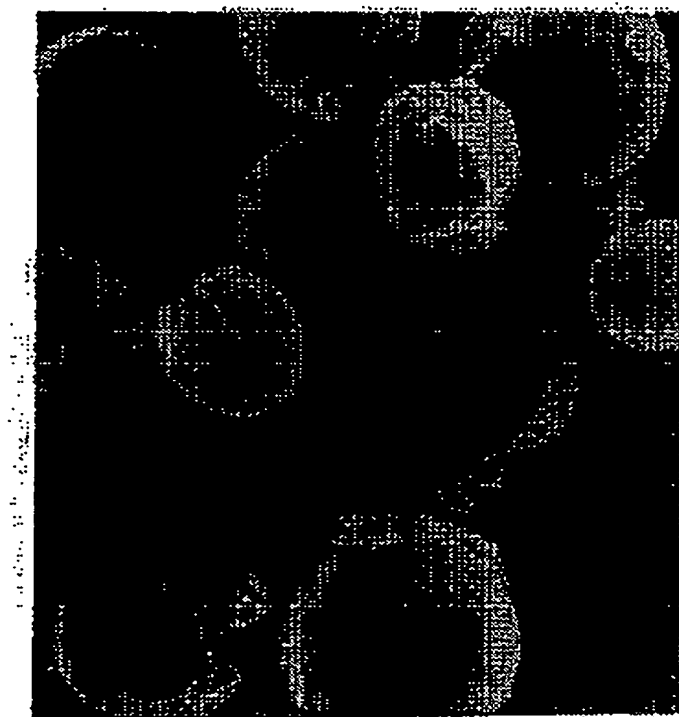
5/11

FIG. 5



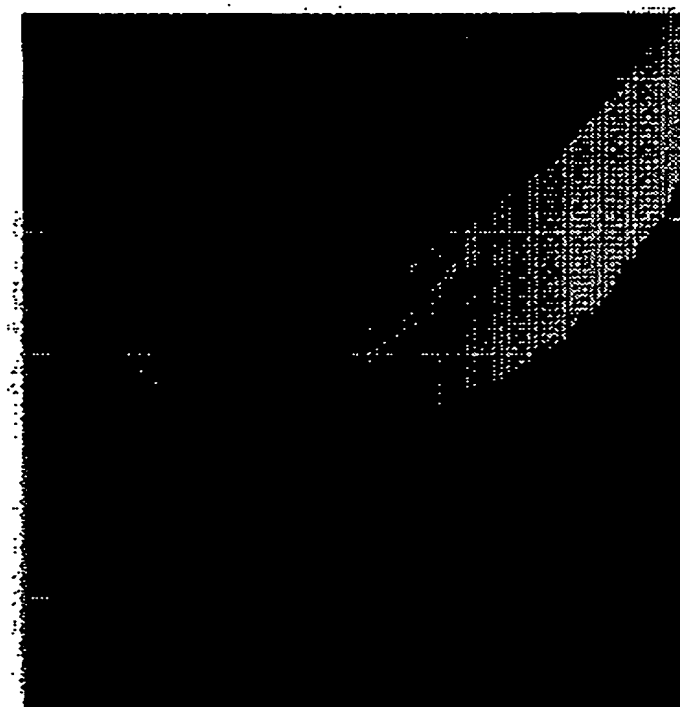
6/11

FIG. 6



×1,000

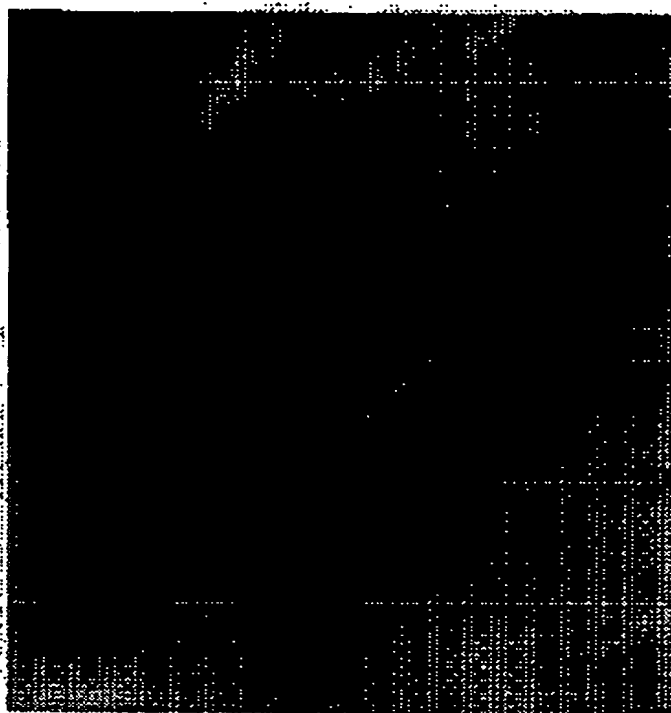
FIG. 7



×6,000

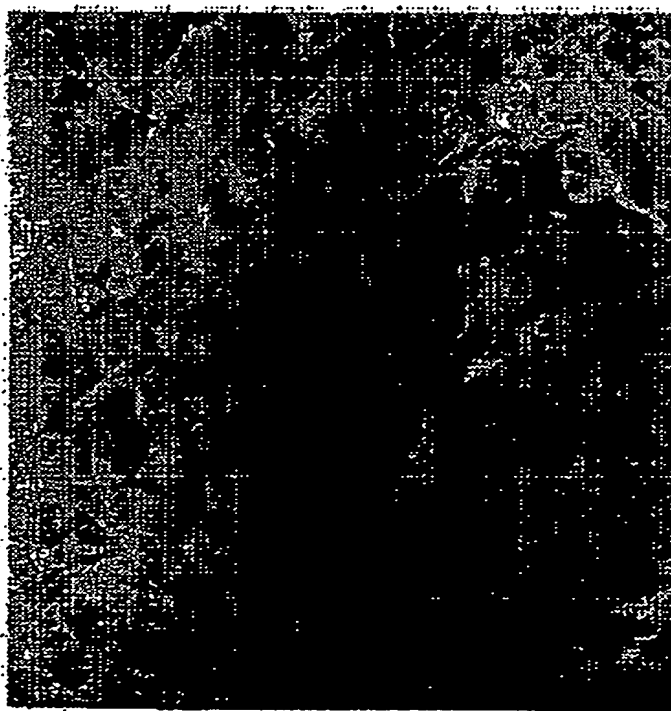
7/11

FIG. 8



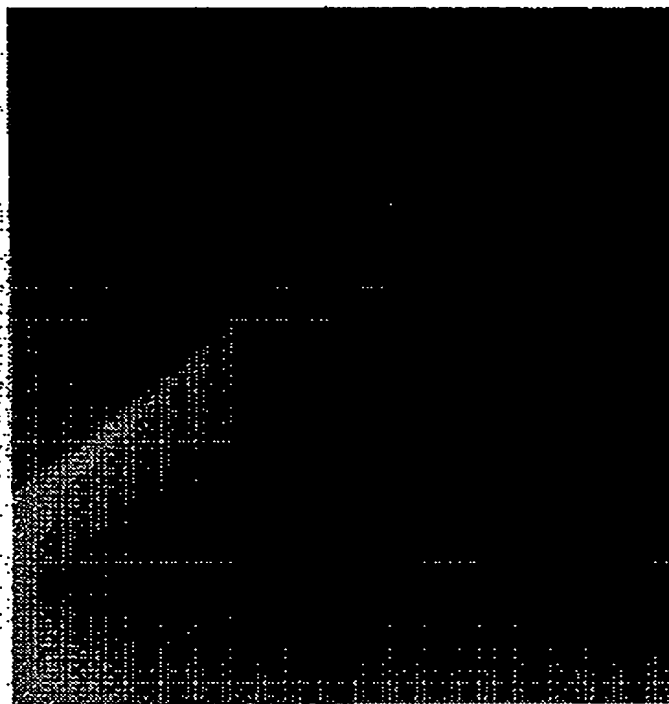
X60,000

FIG. 9



X1,500

FIG. 10



X60,000

FIG. 11



9/11

FIG. 12

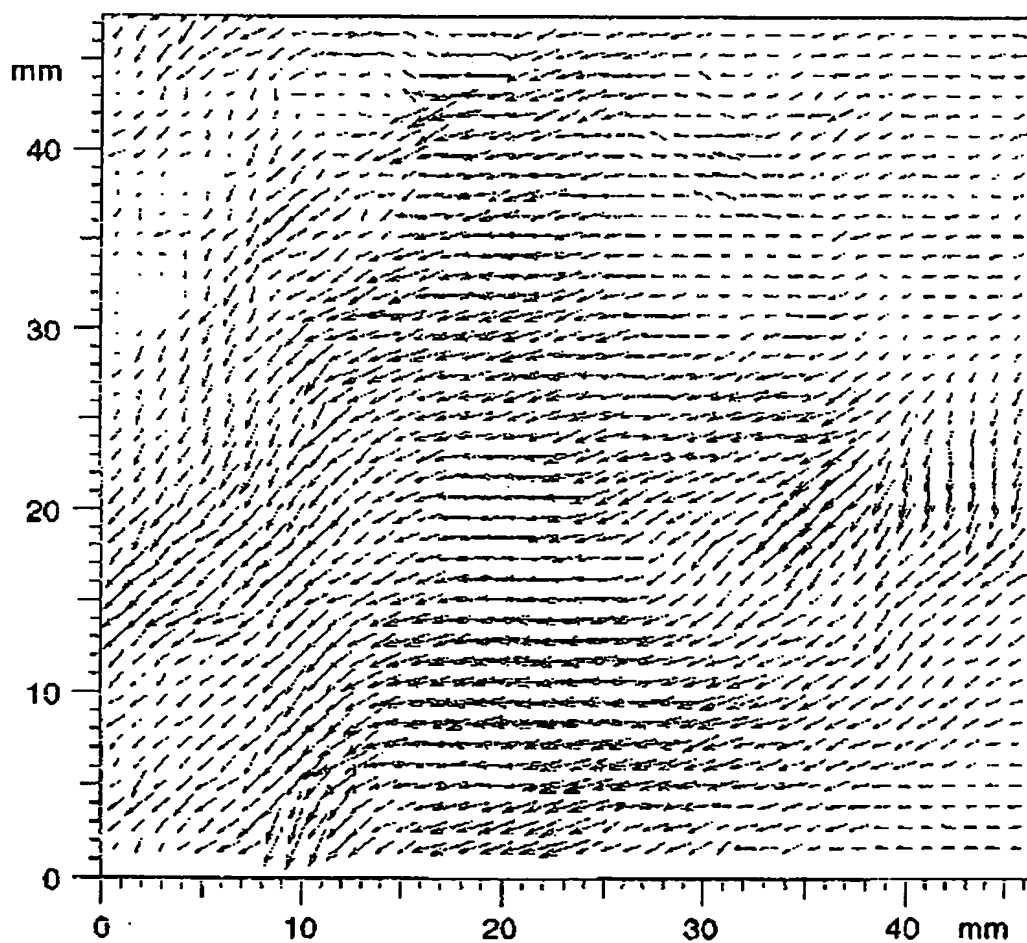
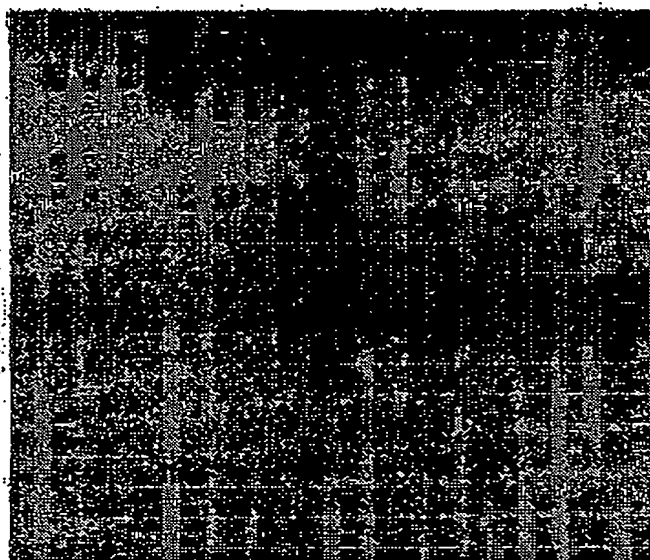
CROSS-CORRELATION
VECTORS : 41X420.1 m/s
—

FIG. 13



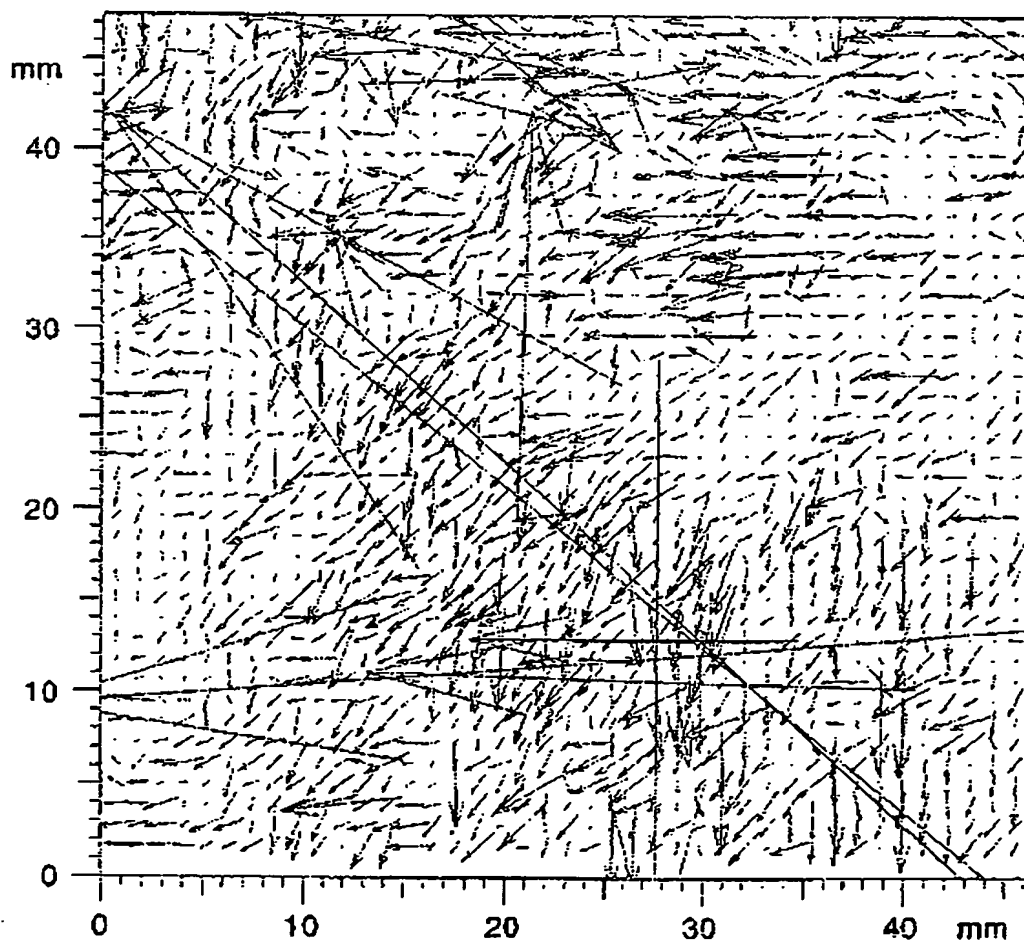
11/11

FIG. 14

CROSS-CORRELATION

VECTORS :

41X42

0.0546 m/s
—

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G23/04, C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C01G23/00-23/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-285358, A (Kao Corp.), 11 October, 1994 (11. 10. 94), Example 2 (Family: none)	1
X	JP, 6-142491, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24. 05. 94), Examples 22 to 26 (Family: none)	1-2, 20
A		3
X	JP, 5-154374, A (Kawatetsu Mining Co., Ltd.), 22 June, 1993 (22. 06. 93), Full text ; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-2
A	JP, 58-223606, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 26 December, 1983 (26. 12. 83), Full text (Family: none)	4-6, 8-12, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
2 December, 1998 (02. 12. 98)

Date of mailing of the international search report
15 December, 1998 (15. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03918**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-25123, A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials, Science & Technology Agency), 28 January, 1997 (28. 01. 97), Full text (Family: none)	7, 13, 15-19, 21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C 01 G 23/04, C 01 G 23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C 01 G 23/00-23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-285358, A (花王株式会社) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) 実施例2, (ファミリーなし)	1
X	J P, 6-142491, A (日本合成ゴム株式会社) 24. 5月. 1994 (24. 05. 94) 実施例22-26, (ファミリーなし)	1-2, 20
A		3
X	J P, 5-154374, A (川鉄飲業株式会社) 22. 6月. 1993 (22. 06. 93) 全文, 図1-6, (ファミリーなし)	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 12. 98

国際調査報告の発送日

15.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番8号

特許庁審査官 (権限のある職員)

八原白美子

4 G 9261

電話番号 03-3581-1101 内線 3417

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 58-223606, A (日本蓄達株式会社) 26. 12月. 1983 (26. 12. 83) 全文, (ファミリーなし)	4-6, 8- 12, 14
A	JP, 9-25123, A (科学技術庁無機材質研究所長) 28. 1月. 1997 (28. 01. 97) 全文, (ファミリーなし)	7, 13, 15-19, 21

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.